

Europäisches Patentamt

European Patent Office
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

0 014 992

A.1

12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 80100827.7

(5) Int. Cl.³: C 10 L 1/02

(22) Anmeldetag: 20.02.80

③ Priorität: 21.02.79 DE 2906604 17.09.79 DE 2937487

- (43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 03.09.80 Patentblatt 80/18
- Benannte Vertragsstaaten:
 AT BE CH DE FR GB IT LU NL SE
- (7) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft Carl-Bosch-Stresse 38 D-6700 Ludwigshafen(DE)
- ② Erfinder: Oppenlaender, Knut, Dr. Otto-Dill-Strasse 23 D-6700 Ludwigshafen(DE)
- (2) Erfinder: Merger, Franz, Dr. Max-Slevogt-Strasse 25 D-6710 Frankenthal(DE)

(7) Erfinder: Strickler, Rainer, Dr. Schroederstrasse 14 D-6900 Heidelberg(DE)

- (2) Erfinder: Hovemann, Friedrich, Dr. Magdeburger Strasse 7 D-6832 Hockenheim(DE)
- (2) Erfinder: Schmidt, Helmut Thomas-Mann-Strasse 112 D-6700 Ludwigshafen(DE)
- (2) Erfinder: Starke, Klaus Halbergstrasse 5 D-6719 Weisenheim(DE)
- Erfinder: Stork, Karl, Dr. In der Gewann 5 D-6840 Lampertheim(DE)
- -(72) Erfinder: Vodrazka, Wolfgang, Dr. Alzeyer Strasse 8 D-6713 Freinsheim(DE)

(S) Verwendung von Polyāthern und Acetalen auf der Basis von Methanol und / oder Äthanol als Dieselkraftstoffe sowie diese Komponenten enthaltende Dieselkraftstoffe.

(57) Verwendung von Polyäthern R¹-O-(-A-O)_m-R² (I; A = Ãthylen; 1,2-Propylen; R¹=C₁-C₁-Alkyl; R²=H; C₁-C₄-Alkyl; n=1-5) und/oder Acetalen R²-CH [-O-(-A-O-)_m-R⁴]₂ (II; R³=H; C₁-C₁₂- Alkyl; R⁴=Methyl; Āthyl; m=0-5) allein oder in Mischung mit bis zu 45 Vol.-% Āthanol (III) und/oder Methanol (IV) und/oder bis zu 30 Vol.-% Wasser (V) und/oder bis zu 85 Vol.-% von Dieselkraftstoffen auf Mineralölbasis (VI) als Dieselkraftstoffe.

BEST AVAILABLE COPY

BASF Aktiengesellschaft

O.Z. 0050/033676/ 034046

Verwendung von Polyäthern und Acetelen auf der Basis von Methanol und/oder Athanol als Dieselkraftstoffe sowie diese Komponenten enthaltende Dieselkraftstoffe

- Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Poly-5 äthern und Acetalen auf der Basis von Methanol und/oder Athanol als Dieselkraftstoffe sowie diese Komponenten enthaltende Dieselkraftstöffe.
- Es ist allgemein bekannt, daß sich Alkohole, darunter Metha-10 nol und Athanol, als Kraftstoffe für Ottomotoren eignen. Für Dieselmotoren sind diese Alkohole jedoch nicht brauchbar, da sie hier nur Cetanzahlen von ungefähr 8 - 10 erbringen, ein störungsfreier Fahrbetrieb aber erst mit Cetanzahlen ab etwa 20 gewährleistet ist. Zwar kann man die Wirkung derar-15 tiger Mischungen zur Verbesserung des Zündverhaltens durch Zugabe von Zündwilligkeitsverbesserern oder Zündbeschleunigern erhöhen, jedoch sind diese Hilfsmittel entweder teuer oder sie weisen erhebliche Nachteile auf. Alkyl- und Cycloalkylnitrate, die hauptsächlich für diesen Zweck verwendet 20 werden, sind toxikologisch nicht unbedenklich oder technisch nur aufwendig herzustellen und, da sie zu Explosionen neigen, nicht gefahrlos zu handhaben. Vor allem aber können sie infolge des in den Alkoholen stets noch enthaltenen Wassers unter Bildung der korrosiven Salpetersäure hydrolysie-25 ren.

Da sich einerseits Kraftstoffe auf Basis von Mineralöl zunehmend verteuern und die ausreichende Versorgung mit Rohöl bekanntermaßen gefährdet ist, andererseits aber Methanol, wenn auch in begrenztem Umfang, zunehmend konkurrenzfähiger wird und Athanol pflanzlicher Provenienz in zahlreichen Ländern in großen Mengen zur Verfügung gestellt werden kann, lag der Erfindung die allgemeine Aufgabe zugrunde, die Mine-35 4 % AN TOTAL MARK 1 ASE

0.2. 0050/033676/ 034046

ralöl-Dieselkraftstoffe durch wirtschaftliche und umweltfreundliche Kraftstoffe auf der Basis dieser Alkohole zu ersetzen.

- 5 Aus der DE-OS 27 53 027 ist es bekannt, Mischungen aus überwiegenden Mengen Methanol und Polyalkylenglykoläthern als Dieselkraftstoffe zu verwenden. Methanol ist jedoch im wesentlichen preiswert nur erhältlich, wo auch Erdgas oder Kohle verfügbar ist, so daß das Problem der größeren Unabhängigkeit von Erdgas oder Erdöl produzierenden Ländern mit diesem Vorschlag nicht zufriedenstellend gelöst wird. Außerdem ist es ein Nachteil dieser Gemische, daß sie mit herkömmlichen Dieselkraftstoffen nicht mischbar sind.
- Demgemäß war es Aufgabe der Erfindung, herkömmliche Dieselkraftstoffe gänzlich oder zum Teil durch Dieselkraftstoffe auf der Basis von Methanol und vor allem Äthanol zu ersetzen.
- 20 Es wurde gefunden, daß sich
 - a) Polyäther der allgemeinen Formel I

$$R^{1}-O-(A-O-)_{n}-R^{2}$$
 (I)

in der A eine Äthylen- oder 1,2-Propylengruppe bedeutet, R^1 für einen C_1 - C_8 -Alkylrest und R^2 für Wasserstoff oder einen C_1 - C_4 -Alkylrest steht und n einen Wert von 1-5 hat, und/oder

b) Acetale der allgemeinen Formel II

$$R^{3}-CH$$
 $O-(-A-O-)_{m}-R^{4}$
 $O-(-A-O-)_{m}-R^{4}$
(II)

O. Z. 0050/033676/ 034046

in der R³ Wasserstoff oder eine C₁-C₁₂-Alkylgruppe und R⁴ für die Methylgruppe oder die Äthylgruppe
steht und m einen Wert von 0-5 hat,
allein oder in Mischung mit

5

- c) bis zu 45 Vol.-% Äthanol (III) und/oder Methanol (IV) und/oder
- d) bis zu 30 Vol.-% Wasser (V) und/oder

10

e) bis zu 85 Vol.-% von Dieselkraftstoffen auf Mineralölbasis (VI)

hervorragend als Dieselkraftstoffe eignen.

15

Gut geeignete Kraftstoffe dieser Art sind durch folgende Zusammensetzung gekennzeichnet:

- 1) 15-90 Vol.-% eines Polyäthers (I) oder Mischungen
 20 solcher Polyäther und/oder
 15-90 Vol.-% eines Acetals (II) oder Mischungen solcher Acetale
 - ii) bis zu 45 Vol.-% Äthanol (III) und/oder Methanol (IV)
- 25 iii) bis zu 30 Vol.-% Wasser (V) und
 - iv) bis zu 85 Vol.-% von Dieselkraftstoffen auf Mineralölbasis (VI).
- Hierbei gilt die Regel, daß die durch die Cetanzahl definierte Qualität des Polyäthers (I) und des Acetals (II)
 mit steigendem Polyverätherungsgrad zunimmt, wodurch sich
 der Anteil der Komponenten (III) bis (V) entsprechend
 erhöhen läßt.

O.Z. 0050/033676/ 034046

Unter dem Polyverätnerungsgrad nist jeweils der mittlere Polyverätherungsgrad zu verstehen.

Da die Polyäther (I) und die Acetale (II) mit steigendem

Verätherungsgrad einerseits teurer werden, andererseits aber
mit umso größeren Mengen der wesentlich billigeren Alkohole (III) und (IV) verschritten werden können, richtet sich das
wirtschaftliche Mischungsoptimum nach dem Preis dieser Komponenten. Der Monomethyl- und Monoäthyläther des Athylenglykols und des Propylenglykols als Verbindungen (I) eignen
sich für sich allein weniger als Dieselkraftstoffe, hingegen
jedoch als Komponenten in Mengen bei zu etwa 85 Vol.% in Mischungen mit den höhermolekularen Verbindungen (I) und (II).

Unter den Polyäthern (I) werden diejenigen bevorzugt, in denen A für Äthyleneinheiten steht, da diese größtenteils aus Äthanol als Rohstoff hergestellt werden können, indem man Äthanol zum Äthylen dehydratisiert, dieses oxidativ in Äthylenoxid überführt, welches sodann in einer Polyadditionsreaktion an Methanol angelagert wird.

Die Qualität der Acetale (II) nimmt zwar mit steigendem Verätherungsgrad m und steigendem C-Gehalt der Reste R³ und R⁴ zu, jedoch bevorzugt man aus wirtschaftlichen Gründen Formaldebyd- und Acetaldehyddimethylacetal, da diese Acetale gänzlich aus Methanol und Äthanol gewonnen werden können. In abgeschwächter Form gilt dies auch für solche Aldehyde, die über die Aldolkondensation von Acetaldehyd erhältlich sind, wie beispielsweise Crotonaldehyd.

30 Auch das relativ preiswerte Äthylhexanal ist hier hervorzuheben. Allgemein können die Alkylreste verzweigt oder unverzweigt sein, wobei jedoch den Verbindungen (II) mit geradkettigem Resten der Vorzug zu geben ist.

5

10

O.Z. 0050/033676/034046

The Acetale (II) bieten den Vorteil, daß sie mit Diesel-kraftstoff auf Basis von Mineralöl in jedem Verhältnis gemischt und in Form dieser Mischungen verwendet werden können. Dies gilt auch für Polyäther (I), in denen $\mathbb{R}^2 \neq \mathbb{H}$ ist. Für die übrigen Polyäther ($\mathbb{R}^2 = \mathbb{H}$) sind die Mischungsverhältnisse unschwer zu ermitteln.

Die Polyäther (I) und die Acetale (II) sind bekannt oder nach bekannten, großtechnisch ausgeübten Verfahren leicht zugänglich.

Durch die verhältnismäßig hohen Wasseranteile wird die Motorleistung überraschenderweise nicht herabgesetzt. Zwar ist der absolute Energieinhalt in wasserhaltigen Mischungen entsprechend ihrem Wasseranteil geringer, jedoch wird der Wirkungsgrad der Motoren durch das Wasser erhöht, weil die Wärmeverluste vermindert werden.

Die erfindungsgemäßen Dieselkraftstoffe, denen man die für mineralische Dieselkraftstoffe üblichen Hilfsmittel zusetzen 20 kann, in aller Regel aber nicht zuzusetzen braucht, eignen sich nicht nur im Hinblick auf die Motorleistung und das Fahrverhalten hervorragend für ihren Zweck, sondern sind außerdem noch besonders umweltfreundlich, da sie praktisch restlos zu Kohlendioxid und Wasser verbrennen und da die Ab-25 gase deshalb nur noch sehr wenig Kohlermonoxid, Kohlenwasserstoffe, nitrose Gase und Ruß enthalten. Ein zusätzlicher Vorteil der erfindungsgemäßen Dieselkraftstoffe liegt darin, daß sie mit steigendem Gehalt an den Polyäthern (I) und den Acetalen (II) kältestabiler als die herkömmlichen Kraft-30 stoffe werden. Besonders sind hier die Polyäther mit $R^2 = H$ hervorzuheben, die in reiner Form bis zu (-50°C) betriebsfähig bleiben.

0. Z. 0050/033676/ 034046

Der Energieinnalt der erfindungsgemäßen Dieselkraftstoffe liegt pro Gewichtseinheit bei 60 - 90 % der herkömmlichen Kraftstoffe auf Mineralölbasis. Hierdurch werden an den Dieselmotoren üblicher Bauart einige technische Veränderungen, wie die Vergrößerung der Pumpenelemente in der Kraftstoffeinspritzpumpe, bedingt. Diese Änderungen lassen sich bei der Fertigung der Motoren ohne weiteres berücksichtigen sowie an herkömmlichen Motoren nachträglich anbringen. Im übrigen bestehen keine Unterschiede zu den herkömmlichen Motoren, weder im Hinblick auf die Bauart noch auf das Fahrverhalten.

Beispiele

Mittels eines Prüfmotors mit dem Verdichtungsverhältnis E = 22 wurde unter praktischen Bedingungen, d.h. jeweils mit voller Luftfüllung, die Cetanzahl (CZ) verschiedener erfindungsgemäßer Dieselkraftstoffe gemessen. Als Bezugskraftstoffe dienten &-Methylnaphthalin (CZ = 0) und Cetan (Hexadecan) (CZ = 100). Die Ergebnisse sind den folgenden Tabellen zu entnehmen.

25

0. Z.0050/033676/ 034046

| | • | | 17 | | . * | | | | | | | | | |
|----|---|---|---------|-----|-------|-------|----------|-----|-----|-----|-------|-------|-----|---|
| 5 | und von deren Gemischen; | | | | • | | | | | | | | | · |
| • | deren | H | - | | | | | | | | 7 | | | |
| 10 | nod buu | Cetanzah1 | | 18 | , h | 62 | 68 | 57 | 39 | 52 | 35 | 80 | 6 | |
| 15 | (III) - | <pre>Xthanol (III) 96-vol.%1g Rest Wasser</pre> | ÷ | 1 | | i | ı | 1 | ı | 1 | 1 | ı | 100 | |
| 20 | nen Komponenten (I) ils in Vol.% | Acetal (II) $R_{\mu}^{3} = \text{Methyl}$ $R^{4} = \text{Athyl}$ $A = \text{Athylen}$ | m=0 m=1 | | 1 | 1 | ! | 1 | 1 | 1 | 100 - | - 100 | i i | |
| | schiede se jewe | • | n=3 | 1 | 1 | i | i | t | | 100 | 1 | 1 | 1 | |
| 25 | on ver 11tnis | A = 1,2- Propylen | n=2 | | 1 | ı | 1 | ı | 100 | i | 1 | i | 1 | |
| | len ve sverb | | n=5 | 1 | .1 | . i | t | 100 | 1 | ı | 1 | 1 | 1 | |
| 30 | schung | (I) | η=u | , | ł | 1 | 100 | . 1 | ì | 1 | i | ī | 1 | |
| | 1, Ce | Polyäther (I. $R_2^1 = \text{Athyl}$ $R^2 = \text{H}$ A = Athylen | n=2 n=3 | 1. | 100 - | - 100 | 1 | 1 | | . 1 | -1 | 1 | 1 | |
| 35 | Tabelle 1, Cetanzahlen von verschiedenen Mischungsverhältnisse jeweils | PC R ² | n=1 n= | 100 | - 10 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | ı | 1 | | |

C.Z. 0050/033676/ 034046

| 5 | | ahl | | | | | | - | _ | == | 9 | | ۲V | С | 16 | 3.7 | 33 | 30 | 28 |
|----|----------------|-----------------------------|---|------------|----|------|-------------------|----|-----|-------------|-------------|----------|------------|----|--------------|------|-------|------|------|
| 10 | • | Cetanzahl | | - | 33 | 31 | 27 | 24 | 147 | 11 11 | 43 | 01/ | 35 | 30 | 7 | en. | m | (,, | |
| 15 | | %thanol (III) 96-vol.%18 | Rest Wasser | , | 10 | 15 | 20 | 25 | 1.0 | , 15 | 50 | 25 | 30 | 35 | 25 | 30 | 35 | 04 | 45 |
| 20 | | Acetal (II) | $R^{\parallel} = Xthyl$ A = Xthylen | m=0 m=1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | i i | 1 | 1 | i | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 25 | | . + | Propylen | : n=3 | | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | i - 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | - 1 |
| | Bunz | • | • • • | j=u | 1 | | 1 - | : | | | . 1 | 1 | i . | 1 | ់ | 1 02 | 65 - | 50 - | 55 - |
| 30 | 1, Fortsetzung | lyather (I) | $R_{2}^{2} = \Lambda thyl$ $R^{2} = H$ $\Lambda = \Lambda thylen$ | .2 n=3 n=4 | | 1 | 1 60 | | | נו ו האמ | | • | 1 02 | | | . 1 | I | . 1 | 1 - |
| 35 | Tabelle | Po | R R 8 | n=1 n=2 | | 77 ° | o c | | | | 1 | | 1 | | | | | | |

0. Z. 0050/033676/ 034046

| | • | | ·. | | | • | | | | • | | | | | , | | |
|-------|------------------|---------------|---|---------|----------|--------|--------|----|----|----------|----|-----|----|----|--------|-----|------|
| 5 | | | | | | - | | | | | | | | , | | | |
| • | | | | | | | | | | | | , | | | | | |
| 10 | | Cetanzahl | | • | 25 | 58 5 | 29 | 32 | 34 | 30 | 34 | 37 | 41 | 25 | 27 | 30 | 34 |
| 15 | | Athanol (III) | 96-vol.%1g Rest Wasser | | 1 | ı | · 1 | 1 | · | ı | ì | 1 | ì | 1 | 1 | | 1 |
| 20 | | Acetal (II) | R_{4}^{3} = Methyl R^{4} = Athyl Λ = Athylen | m=0 m=1 | 1 | l l | i 1 | i | 1 | ı | 1 | 1 | i | 1 | i I | 1 | 1 |
| 25 | | | A = 1,2- Propylen | n=2 n=3 | 1 | 1 | t - | 1 | i | 1 | ı | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| - | etzung | | | 4 n=5 | 1 | 1 | 1 | ! | 1 | ! | 1 | ì | • | 10 | 15 - | 1 | 30 - |
| 30 | tse | I) J | yl Len | n= | | | i | 1 | : | ı | ı | 1 | 1 | | - | 20 | m |
| . · · | F01 | the | . Áthyl - H Áthylen | n=3 | 1 | . 1 | î | 1 | ì | 20 | 30 | 110 | 50 | ı | | . 4 | . 1 |
| | Tabelle 1, Forts | Polyt | $R^{1}_{2} = \text{Athyl}$ $R^{2} = H$ $A = \text{Athylen}$ | n=2 | 50 | 30 | 140 | 20 | 09 | t | 1 | 1 | ı | ı | | 1 | 1 |
| 35 | Tabe | | | n=1 | జ్ఞ | 70 | 9 | 20 | 40 | 80 | 02 | 09. | 50 | 90 | 82 | 80 | 70 |

| O. Z. | 0050/033676/ |
|-------|--------------|
| | 034046 |

| 5 | | 1 | | | ı | | | | | | | | | | | | | | | İ |
|----|---|------|--------|---|--------|------|------|----|-----|---------------------------------------|-----|---------|----|------|------------|------------------|------|--------|------|------|
| 10 | Ce tanzahl | 95. | : O | , <u>, , , , , , , , , , , , , , , , , , </u> | l h | 45 | . th | 43 | 42 | 41 | ; C | χ. Σ | 58 | 52 | <i>L</i> h | t _t h | 113 | 41 | 1111 | 48 |
| 15 | Athanol (III) 96-vol.%1g Rest Wasser | | | t | • | 1 | 1 | 1 | . 1 | , | | i | ŧ | | . i | | ľ | i | i | 1 |
| 20 | Acetal (II) $R_4^3 = \text{Methyl}$ $R = \text{Åthyl}$ $A = \text{Åthylen}$ $R = \text{Athylen}$ | | i | · · · · · · · · · · · · · · · · · · · | 1 | 50 - | - 01 | 80 | 8.5 | \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ | ı | 95 - | 50 | 70 - | 80 | 85 - | - 06 | 95 | 95 - | - 06 |
| 25 | A = 1,2- Propylen | - | ر ا | i 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | · t | • | 1 | 1. | 1. | 1 | . 1 | | i | 1 | i | 1 |
| 30 | Tabelle 1, Fortsetzung Polyäther (I) R ¹ = Athyl. R ² = H A = Athylen A = Athylen A = Athylen | C-11 | - 20 | . 25 | 15 - 1 | 1 | 1 | | | | 1 1 | 1 10 | 50 | 30 | 50 | 1 12 | 10 | 1 1 | , I | 1 |
| 35 | Tabelle 1 Poly R2 = R2 = A | 7-II | - 50 | - 75 | - 85 | 50 | 30 | |) [| - 15 | 10 | 1 | 1 | 1 | 1 | . 1 | 1 | . 1 | . 1 | 1 |

| 5 | | | | | | , •. | - | |
|----|------------------------|---------------|---|-------------|------|------|------|---------|
| 10 | • | Cetanzahl | | | 29 | 28 | 29 | 30 |
| 15 | | Äthanol (III) | 96-vol.%ig Rest Wasser | | | ı | 1 | |
| 20 | | Acetal (II) | $R_{\mu}^{3} = Me.thyl$ $R^{4} = Xthyl$ $A = Xthylen$ | m=0 m=1 | | 1 | 1 | Į- 1 |
| 25 | | | A = 1,2- Propylen | n=2 n=3 | 1 | 1 | 1 | 1 - |
| | etzung | Ι) | | j=4 n=5 | 15 - | 10 - | 15 - | 20 - |
| 30 | Tabelle 1, Fortsetzung | Polyäther (I | $R_2^1 = \text{Athyl}$ $R^2 = H$ $\Lambda = \text{Athylen}$ | n=2 n=3 n=4 | 0 15 | 0 20 | 5 20 | 65 15 |
| 35 | Pabelle | Po. | я 1 1 1 | n=1 n=2 | - 70 | - 70 | - 65 | 19 |

0. Z. 0050/033676/ 034046

Tabelle 2, Cetanzahlen verschiedener Acetale (II)

| | Acetal (II), R^{4} = Athyl | | Ce | tanzahl |
|----|---|-----|----------------|---------|
| | Aldehyd | m | A | |
| 5 | Acetaldehyd | 0 | - | 35 |
| - | n-Butyraldehyd | 0 | . - | 43 |
| | iso-Butyraldehyd | 0 | - | 39 |
| | n-Valeraldehyd | 0 | - | 59 |
| | 2-Methyl-n-butyraldehyd | 0 | - ` | 44 |
| 10 | 2- <u>Ä</u> thylhexanal | 0 . | - | 57 |
| | C ₉ /C ₁₂ -Oxoaldehyd | O | , - | 78 |
| | Acetaldehyd | 1 | Äthylen | . 80 |
| • | Formaldehyd | 1 | Athylen | 80 |
| | Formaldehyd | 2 | Äthylen | 80 |
| 15 | Formaldehyd | 3 | Athylen | 80 |

Tabelle 3, Cetanzahlen verschiedener Polyäther (I)/Äthanol (III)/Wasser (V)-Gemische

| 20 | Polyat $A = X^{1}$ $R^{1} = X^{2}$ | thyler | | Äthanol (II | II) Wasser (V) | Cetanzahl |
|-----|--|--------|------------|--------------|----------------|-----------|
| | $R^2 = H$ | | • | | | |
| | n | Vol.% | | Vol.% | . Vol.% | · |
| 25 | 2 | 90 | <u>;</u> 5 | | 10 | 35 |
| | 2 | 85 | | _ | 15 | 32 |
| | 2 | 80 | • | ÷ . | 20 | 28 |
| | 3 | 90 | | | 10 | 52 |
| | 3 | 80 | | | 20 | 45 |
| -30 | .3 | 70 | | | 30 | 29 |
| • | 3 | 80 | 4 | 10 | . 10 | 42 |
| | 3 | 72 | , | 20 | 8 | 36 |
| | 3 | 64 | ٠ | 20 | 16 | 29 |
| 35 | ц | 70 | | - | 30 | 31 |

- 13 -

0.z. 0050/033676/

| · · | Tabelle 4, C | etanza | ahlen v | erschiedener Po | olyäther I |
|-----|--------------|--------|--------------|---|------------|
| | | und | Acetale | -CH ₂ -O-) _n -H -CH ₂ -CH ₂ -O) _m -CH |] 3] 2 |
| 5 | | n | m | R ³ | CZ |
| | Polyäther I | 2 | - | | 26 |
| . " | 11 | 3. | _ | | 64 |
| 10 | Acetal II | - | 1 | H | 80 |
| , | ti | _ | 2 | H | 80 |
| | 11 | | 1 | CH3- | 70 |
| | tt . | | 2 | сн ₃ - | . 80 |
| | 11 | _ | 0 | n-C ₄ H ₉ - | 56 |
| 15 | 11 - | - | 0 | iso-C _u H _o | 35 |
| | 11 | | 0 . | 2-Äthylhexyl | 66 |

0.2. 0050/033676/ 034046

| • | · · | | | • | | | | | • | ~ | | | | | 5 | . | ا ه | | 22 | 32 | 22 |
|----|--|---|------------------|-------|----------|-----|------|-----|-----|--------------|-----|-----|-------|-------|-----|-----------|-------------|-------------|--------|-------------|----|
| | (111) | (VI) | | 53 | 26 | 58 | . 59 | 61 | 62 | 63 | 99 | 70 | 116 | 31 | 25 | 23 | 4 20 | 31 | 2 | m, | r |
| 5 | , Xthanol | Diesel- kraft- stoff (V | Vol. | 06 . | 80 | 70 | 09 | ·50 | Oł, | 30 | 50 | 10 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | i | |
| | len (II) I) | Wasser (V) | Vol. | i | t | • | ı | . 1 | ι | 1 | | ì, | | i | | 1 | 1 | 1 | ι | 1 | |
| 10 | yüthern (I), den Acetalen (II), Xthanol auf Mineralölbasis (VI) | Methanol (IV) | Vol.# | -1 | 1 | i | 1 | | 1 | . 1 · | i | i | 10 | 20 | 30 | .1 | | . | • | i | |
| 15 | thern (I), of Mineral | Xthanol (III) | Vol.# | . 1 | 1 | | . i | | ı | 1 | . 1 | ı | 1 | 1 | t | 30 | 1,0 | | 1 | ŧ | |
| | n Polyüt stoff au | | Vol. % | 10 | 50 | 30 | 01 | 50 | 09 | 70 | . 8 | 6 | 8 | 80 | 02. | 70. | 09 | 50 | 30 | 50 | |
| 20 | demische aus den Polyüthern (I), und Dieselkraftstoff auf Mineral | | A | -CHCH | | = | £ | = | | = | = | z· | -CHCH | 7 | = | -CH2-CH2- | 2 2 | -CII2-CII2- | : = | -c112-c112- | נ |
| | | Afetal (II) R - Methyl | E | - | . = | = | = | = | = | = | = | = | | . = | = | - | = | - | 5 | ٦, | |
| 25 | hiedener sser (V) | | 1 ¹ 3 | = | : = | = | = | .= | = | = | = | Ξ, | = | : = | = | = | . = | 11 | = | = | |
| | n versc IV), Wa | 1,2-Propylenglykolmono- | | | | · | | | | | | • : | | • | | | | | | | |
| 30 | Cetanzahlen versc Methanol (IV), Wa | 1,2-P glyko | Vol. | 1 | : · · i | r 1 | - | i . | 1 | !! | | 1 | | . ! | 1 | • | 1 | 1 | • • • | 50 | • |
| | | er (I) glykol- nyl-, | | | ٠. | | - | | | | | - | | | | | | | | | |
| | Tabelle 5, | PolyHther (I) Xthylenglykol monomethyl- | ucher Vol.% | | : | i | ı | i | 1 | ı | ı | ı i | | 1 . | ı I | | i i | 50 | 10 | , | |

0. z. 0050/033676/ 034046

| | | | | | | | , , , , , , , , , , , , , , , , , , , | . 1 | • | | | ľ |
|----|---|------------------------|--|------------------|-----------|-----------|---------------------------------------|--------|-----------------|--------|----|---|
| | • | | 20 (| | 50 | 25 | 33 | ; = | 49 33 | 32 | 30 | |
| 5 | | | Dlesel- kraft- stoff (VI) | Vol.# | 1 1 | 1 1 | 70 70 65 | 09 | 70 | 02 | 65 | |
| | | | Wasser (V) | Vol.# | 10 20 | 1 200 | | | ı i | 1 | 1, | |
| 10 | • | • | Methanol (IV) | Vol.# | 1 1 | 30 | 1 1 1 | | ; i | Í | 1 | |
| 15 | | - | Xthanol (III) | Vol.# | 1 1 | 1 ! | 20 25 25 | 1 | 50 | 25 | 25 | |
| - | | | | Vol. 2 | 90 | 70 60 | 2 2 01 |) | 30 | , 5 | 10 | |
| 20 | | | I.) 191 | ٧ | -CH2-CH2- | -CH2-CH2- | 1 1 1 | | 1 1 | 1 | 1 | |
| | | | Agetal (II) R = Methyl | _П 3 m | H = | H = 2 | 0 = 1 | CII, 0 | = = n = = | | = | |
| 30 | | Tabelle 5, Fortsetzung | Polyather (I) Athylenglykol- 1,2-Propylen- monomethyl- glykolmono- ather | | | | | | | | | |
| 2- | | Ta | Po Att | Vo | 1 | | | | | - | | |

- 16 -

O.Z. 0050/032676/ 034046

Tabelle 6, Cetanzahlen (CZ) verschiedener Polyäther (I)

 R^{1} -0-(-A-0-)_n- R^{2}

| A | n | R ¹ | R ² | CZ |
|---|-----|----------------|--|----|
| -CH ₂ -CH ₂ - | 1 | Äthyl | iso-Propyl | 80 |
| 2 2 | 1 | iso-Butyl | 11 | 65 |
| 11 | 1 | n-Butyl | 11 | 90 |
| , n | . 1 | Methyl | 11 | 72 |
| π , | 1 | Athyl | 2-Butyl | 78 |
| 11 | 1 | Methyl | 11 | 72 |
| 11 - | 1 | iso-Octyl | iso-Propyl | 85 |
| -CH ₂ -CH ₂ - | 2 | Athyl | iso-Propyl | 90 |
| n 2 | 2 | Methyl | 2-Butyl | 72 |
| , 11 | 2 | n-Butyl | iso-Propyl | 90 |
| 11 | 2 | Methyl - | 11 | 9 |
| II . | 2 | iso-Butyl | 11 | 80 |
| 11 | 2 | n-Butyl | 2-Butyl | 90 |
| -CH ₂ -CH ₂ - | -3 | Methyl | iso-Propyl | 9 |
| 2 2 . n | 3 | . 11 | tertButyl | 7 |
| ·tt | 3 | Äthyl | iso-Propyl | 9 |
| -CH ₂ -CH ₂ - | 4 | Methyl | · tertButyl | 80 |
| -CH ₂ -CH ₂ - | 5 | Äthyl | iso-Propyl | 9 |
| -сн(сн ₃)-сн ₂ - | 1 | iso-Butyl | iso-Propyl | 4 |
| " | i | Methyl | n de la companya de l | 5 |
| -CH(CH ₂)-CH ₂ - | 2 | Methyl | iso-Propyl | 6 |
| -CH(CH ₃)-CH ₂ - | . 2 | Äthyl | 11 | 3 |
| 11 | 2 | n-Butyl | Ħ | 5 |
| zum Vergleich: | Die | selöl auf Mine | ralölbasis | 5 |

BASF Aktiengesellschaft

- 17 -

O.Z. 0050/033676/ 034046

Tabelle 7, Cetanzahlen verschiedener Mischungen mit Polyäthern $CH_3-O-(-CH_2-CH_2-O-)_n-CH(CH_3)_2$ (I)

| | Polyäther I | | Methanol | Äthanol | Dieselöl | CZ | |
|----|-------------|-------|----------|------------|------------|----|--|
| 5 | n | Vol.% | Vol.% | Vol.% | Vol.% | | |
| | 4 | 40 | 60 | | | 26 | |
| | 4 | 45 | 55 | <u>-</u> | - ' | 31 | |
| | 4 | 50 | 50 | - | - | 36 | |
| | Ħ | 40 | ٠ ــ | 60 | _ | 27 | |
| 10 | 4 | 45 | | 55 | | 32 | |
| | 4 | 50 | _ | 50 | <u>-</u> | 38 | |
| , | 2 | 20 | - | - . | 80 | 64 | |

15

20

: 25

5

10

15

20

25

- 18 **-**

O. Z. 0050/033676/ 034046

Patentansprüche

Verwendung von

a) Polyäthern der allgemeinen Formel I

 $R^{1}-0-(A-0-)_{n}-R^{2}$ (I)

in der A eine Athylen- oder 1,2-Propylengruppe bedeutet, R^1 für einen C_1-C_8 -Alkylrest und R^2 für Wasserstoff oder einen C_1-C_4 -Alkylrest steht und n einen Wert von 1-5 hat, und/oder

b) Acetalen der allgemeinen Formel II

 R^3 -CH $O-(-A-O-)_m-R^4$ (II)

in der \mathbb{R}^3 Wasserstoff oder eine C_1-C_{12} -Alkylgruppe oder die Äthylpe und \mathbb{R}^4 für die Methylgruppe oder die Äthylgruppe steht und m einen Wert von 0-5 hat, allein oder in Mischung mit

- c) bis zu 45 Vol.-% Athanol (III) und/oder Methanol (IV) und/oder
- a) bis zu 30 Vol.-% Wasser (V) und/oder
- e) bis zu 85 Vol.-% von Dieselkraftstoffen auf Mineralölbasis (VI)

als Dieselkraftstoffe.

O.Z. 0050/033676/ 034046

- 2. Dieselkraftstoffe, gekennzeichnet durch folgende Zusammensetzung:
 - i) 15-90 Vol.-% eines Polyäthers (I) oder Mischungen solcher Polyäther und/oder
 15-90 Vol.-% eines Acetals (II) oder Mischungen solcher Acetale
 - ii) bis zu 45 Vol.-% Athanol (III) und/oder Methanol (IV)
 - iii) bis zu 30 Vol.-% Wasser (V) und
 - iv) bis zu 85 Vol.-% von Dieselkraftstoffen auf Mineralölbasis (VI).

15

10

5

20

25



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung EP 80-10-0827

| | NSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. 3) | | | |
|-----------------------------|---|------------|--|--|--|--|
| Kategorie - Kennzeichnung d | | | | | | |
| * Anspr | 2 372 224 (BEROL KEM Füche 1,2,6,7,9; Seit | II AB) 1,2 | C 10 L 1/02 | | | |
| D & DE - A | 21 - Seite 4, Zeile - 2 753 027 | 35 * | | | | |
| | - 2 193 021 | • . | | | | |
| <u>US - A -</u> | 2 842 432 (NEWMAN et | al.) 1.2 | | | | |
| * Spalt | e 1, Zeile 54 - Spal 66; Anspruch 1 * | te 2, | | | | |
| | 600 das das | | | | | |
| | | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Ct. ") | | | |
| | | | C 10 L 1/02 | | | |
| | | | | | | |
| | | | · | | | |
| | | - | | | | |
| | · | | | | | |
| · | | | | | | |
| | | | KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE | | | |
| | | | X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund | | | |
| | | | O: nichtschriftliche Offenbarun P: Zwischantiteratur T: der Erfindung zugrunde | | | |
| | | | hegende Theorien oder Grundsatze E. kollidiorende Anmeloung | | | |
| | | | D. In der Anmeldung angeführt Dokument | | | |
| | | | L: Bus andern Grunden Angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patent- | | | |
| . Der vorliegende Re | Dur vorliegende Recherctienbericht wurde für alla Palentanspruche erstellt. | | | | | |
| Den Haag | Abschlußdatum der Recherche 28-05-1980 | Prüfer | Dokument | | | |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

□ BLACK BORDERS
□ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
□ FADED TEXT OR DRAWING
□ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
□ SKEWED/SLANTED IMAGES
□ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
□ GRAY SCALE DOCUMENTS
□ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
□ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

OTHER:

THIS PAGE BLANK (USPTO)